

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Crowley, H. D. Glenn. J. Appl. Phys., 1970, 41, 688.
2. В. К. Crowley, H. D. Glenn, R. E. Marks. J. Geo. Res., 1971, 76, 14, 3356.
3. В. К. Crowley. J. Comp. Phys., 1967, 2, 61.
4. В. К. Crowley, L. K. Baгг. J. Comp. Phys., 1971, 7, 167.
5. А. С. Монин, А. М. Яглом. Статистическая гидромеханика. Ч. I. М., «Наука», 1965.
6. Н. Н. Яненко. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск, «Наука», 1967.
7. М. В. Баталова, С. М. Бахрах, В. Л. Загускин и др. Труды Всесоюзного семинара по численным методам механики вязкой жидкости. Новосибирск, «Наука», 1969, с. 283.
8. И. Д. Софронов, Н. А. Дмитриев, Л. В. Дмитриева и др. Методика расчета двумерных нестационарных задач газовой динамики в переменных Лагранжа. М., ИГиМ АН СССР, 1976, препринт № 59.
9. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
10. В. Б. Адамский, Н. А. Попов. ПММ, 1959, XXIII, 3, 564.
11. С. М. Бахрах, Л. Я. Игнатова и др. ФГВ, 1977, 13, 1, с.

## ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ.

### 1. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИРКОНИЯ НА ЕГО ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В КИСЛОРОДЕ

*У. И. Гольдшлегер, Е. А. Макарова, В. И. Розенбанд*

В работе [1] рассматривалось влияние на воспламенение прессованных образцов Zr таких факторов, как размер, дисперсность, плотность образцов, состав окислительной среды, предварительный нагрев таблеток и т. д. В ней не затрагивался механизм реакции, а именно: непосредственное влияние окисной пленки и растворенного кислорода на процесс воспламенения. Выяснение влияния этих факторов на воспламенение циркония и явилось целью данной работы.

Процесс воспламенения прессованных образцов циркония изучался в атмосфере неподвижного нагретого кислорода на установке, описанной в [1]. Для исследования были взяты образцы плотностью  $4,8 \text{ г/см}^3$ , спрессованные из циркония марки М-41, ЦМТУ-3145-52 (фракция  $< 45 \text{ мкм}$ ). Масса образцов  $m \sim 0,8 \text{ г}$ , диаметр  $d = 10 \text{ мм}$ , высота  $h = 2 \text{ мм}$ . На поверхность таблетки смесью каолина с жидким стеклом приклеивалась хромель-алюмелевая термопара. Перед вводом в камеру образец, подвешенный на термопаре, нагревался в слабом токе аргона до температуры кислорода в камере  $T_0$ . Этот нагрев позволял ликвидировать стадию нестационарного прогрева и считать, что все выделившееся тепло обусловлено реакцией.

Для изучения влияния толщины окисной пленки на воспламенение Zr образцы предварительно окислялись в токе кислорода в муфельной печи при температуре  $265^\circ\text{C}$ . Время выдержки образцов составляло от 30 мин до 6 ч. На рис. 1 показана зависимость критической температуры воспламенения  $T_{кр}$  от времени предварительной выдержки образцов в кислороде. Видно, что эта зависимость при больших временах выдержки (толстые начальные окисные пленки) стремится к насыщению. Такой вид зависимости обусловлен тормозящим влиянием окисной пленки на скорость реакции окисления. Действительно, обычные кривые зависимости толщины окисной пленки или привеса от времени,

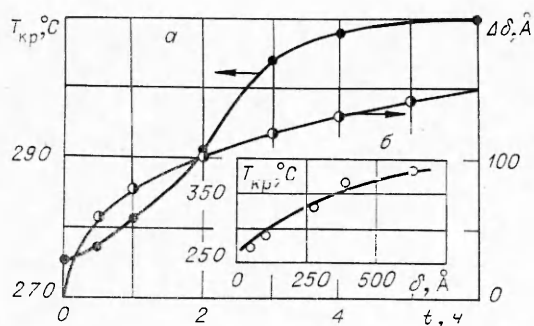


Рис. 1. Зависимость  $T_{кр}$  и изменения  $\delta$  от времени предварительного окисления (а) и зависимость  $T_{кр}$  от  $\delta$  (б).

полученные при изучении окисления циркония [2], имеют аналогичный вид, т. е. вследствие торможения реакции толщина пленки или привес образца, обусловленный поглощением кислорода при реакции, при больших временах практически не меняются. Представляло интерес оценить, как при такой предварительной выдержке образцов меняется толщина окисной пленки на поверхности отдельных зерен.

Для выяснения этого проводились весовые опыты на быстродействующих, чувствительных микровесах, подробное описание которых приведено в [3, 4]. В ходе процесса осуществлялась непрерывная запись изменения веса таблетки, находящейся в нагретом газе. Прессованная таблетка циркония  $d=4$  мм и  $m=0,15$  г 6 часов выдерживалась при  $T=265^\circ\text{C}$  в токе кислорода. При этом предполагалось, что достаточно медленный процесс окисления протекает в кинетической области, т. е. фильтрационные затруднения отсутствуют и вся таблетка окисляется равномерно. Кроме того, предполагалось, что поглощенный кислород идет главным образом на образование окисла. Согласно имеющимся в литературе данным о том, что при низких температурах ( $<700^\circ\text{C}$ ) растворение кислорода в цирконии незначительно [5], это предположение кажется разумным. Что касается первого предположения, то в [1] качественно было показано, что при низкой скорости реакции окисления в околоскритической области фильтрация не лимитирует скорость реакции. В этом случае для расчета изменения толщины окисной пленки справедливо выражение

$$\Delta\delta = \Delta m \cdot n / \rho_{ок} S_{уд} m_n \quad (1)$$

где  $\Delta m$  — привес массы, обусловленный поглощением кислорода;  $n=3,84$  — масса  $ZrO_2$ , образовавшаяся при поглощении единицы массы кислорода;  $S_{уд}$  — удельная поверхность порошка;  $m_n$  — начальная масса таблетки;  $\rho_{ок}=4,88$  г/см<sup>3</sup> — плотность окисла.  $S_{уд}$  определялась на приборе Дерягина Д-III по измерению газопроницаемости в условиях кнудсеновского режима [6] и составила  $0,3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/г. Рассчитанное по формуле (1) изменение толщины окисной пленки со временем также приведено на рис. 1, где видно, что ход этой зависимости качественно согласуется с кривой  $T_{кр}(t)$ . Таким образом, имеется прямое соответствие между толщиной начальной окисной пленки и критической температурой воспламенения, причем предварительное окисление Zr позволяет значительно понизить его способность к воспламенению. На том же рисунке приведена зависимость  $T_{кр}(\delta)$ , полученная на термовесах для образцов диаметром 3 мм, массой 0,1 г, предварительно сильно окисленных (массовая доля кислорода равна 0,03).

Известно, что у образцов с очищенной от окисной пленки поверхностью воспламенение значительно облегчено. В работах [7, 8] показано, что при разрыве образцов Zr и Ti в кислороде при  $p=25$  атм имело место их воспламенение при комнатной температуре. Авторы объяснили это большим тепловыделением при интенсивной поверхностной реакции окисления, которая происходит на чистой поверхности в отсутствие окисной пленки, препятствующей окислению. В работе [2]

показано, что при температуре порядка 450°C у циркония происходит растворение окисной пленки, сопровождающееся диффузией кислорода в металл. Таким образом, возможна частичная или полная ликвидация окисной пленки на поверхности.

Для изучения влияния очистки поверхности на закономерности воспламенения таблетка циркония предварительно выдерживалась в маленькой печи в токе аргона при температуре 500°C в течение 30 мин, а затем охлаждалась в аргоне до температуры кислорода в большой печи и быстро вводилась в нее. Было показано, что это время выдержки достаточно, так как более длительное выдерживание таблеток не приводило к изменению характеристик процесса воспламенения. В результате опытов получено, что таблетки, предварительно выдержанные в аргоне при высокой температуре, значительно легче воспламеняются. Если для обычных таблеток циркония  $T_{кр}=275^\circ\text{C}$ , то у образцов с удельной начальной окисной пленкой  $T_{кр}=198^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>.

Интересно отметить, что для таблеток с удаленной окисной пленкой качественно новый вид имеют зависимости температуры образца от времени. На рис. 2 показана зависимость  $T(t)$  над и под пределом воспламенения для обычных таблеток Zr. Видно, что кривые  $T(t)$  в этом случае плавные. Совсем другой вид имеют зависимости  $T(t)$  для образцов, предварительно выдержанных в аргоне при высокой температуре. При  $T_0 < T_{кр}$  вначале происходит резкий рост температуры, а затем существует излом, после которого температура растет значительно медленнее. При  $T_0 > T_{кр}$  зависимость  $T(t)$  имеет ступенчатый вид. Такой вид зависимости легко объяснить существованием некоторого периода образования окисной пленки, после которого (момент излома при  $T_0 < T_{кр}$  или первая ступенька при  $T_0 > T_{кр}$ ) начинается торможение реакции. Ступенчатая зависимость при  $T_0 > T_{кр}$  объясняется низкой прочностью образованной быстро нарастающей окисной пленки и ее возможным растрескиванием, после чего она перестает обладать диффузионным сопротивлением, что опять приводит к интенсивной реакции окисления.

Предварительная очистка поверхности может позволить изучать как кинетику непосредственно самой реакции окисления, не искаженной тормозящим влиянием окисной пленки, так и кинетику образования начальных тонких окисных пленок, когда закон окисления может существенно отличаться от параболического, обусловленного диффузией кислорода через достаточно толстые окисные пленки.

Растворенный кислород сильно влияет на скорость окисления металла [2, 9], существенно ухудшая его коррозионную стойкость вследствие увеличения дефектности окисной пленки, которая образуется на напряженной решетке металла. Поэтому представляет несомненный интерес изучение влияния этого фактора на закономерности воспламенения циркония. Для увеличения содержания растворенного кислорода в цирконии проводился отжиг обычных и предварительно окисленных таблеток циркония при температуре 520—530°C и давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. При вакуумном отжиге циркония в этих условиях кислород из металла не удаляется, так как, согласно [5], давление кислорода в равновесии с насыщенным раствором кислорода в цирконии меньше  $8 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 1480°C. Опыты показали, что после такой обработки образцов их коррозионная стойкость значительно ухудшается. Так, при воспламенении таблеток диаметром 3 мм  $m=0,1$  г в токе кислорода в электропечи  $T_{кр}=275^\circ\text{C}$ . После отжига этих таблеток в вакууме в течение 30 мин  $T_{кр}=197^\circ\text{C}$ . Этот эффект обусловлен увеличением содержания кислорода в металле, вследствие растворения начальной окисной пленки и обусловленной этим интенсификацией скорости

<sup>1</sup> О возможном влиянии при этом растворенного кислорода будет сказано ниже.

реакции окисления. Причем он не может быть объяснен влиянием нагрева на структуру металла, так как отжиг в  $\alpha$ -области оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость циркония, снимая остаточные напряжения и стабилизируя тем самым скорость окисления на различных участках поверхности [9].

Проведенный хроматографический анализ на кислород показал, что если начальное весовое содержание кислорода в металле составляло 0,54%, то после получасового вакуумного отжига оно увеличилось до 0,74%. Можно предположить, что увеличение процентного содержания кислорода обусловлено нарастанием новой окисной пленки на очищенной поверхности образцов после их охлаждения и развакуумирования системы. Если считать, что толщина вновь образованной при комнатной температуре окисной пленки примерно равна первоначальной, то ее можно оценить. Считая, что количество связанного кислорода, образующего окисную пленку, составляет 0,2%, по формуле (1) можно получить, что начальная толщина окисной пленки  $\delta_n \approx 5 \cdot 10^{-7}$  см. Это совпадает с существующими представлениями о начальных толщинах окисной пленки при нормальных температурах  $\approx 10^{-7} \div 10^{-6}$  см.

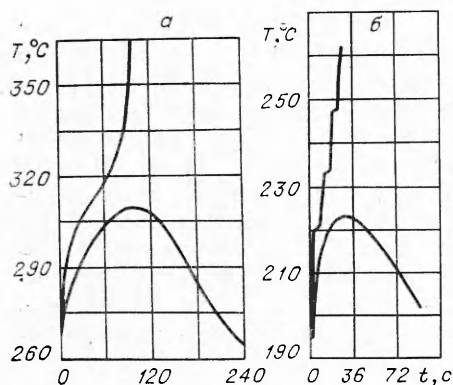


Рис. 2. Зависимости  $T(t)$  над и под пределом воспламенения для обычных таблеток Zr (а) и таблеток с очищенной от окисной пленки поверхностью (б).

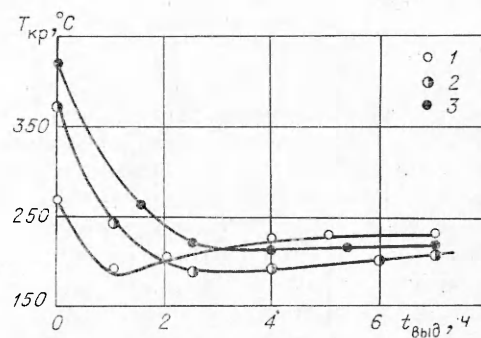


Рис. 3. Зависимость  $T_{кр}$  от времени вакуумного отжига для таблеток с начальным содержанием кислорода 0,54 (1) 2,65 (2) и 5,48% (3).

Для выяснения влияния динамики растворения окисной пленки на коррозионную стойкость циркония проводился вакуумный отжиг таблеток в течение длительного времени. На рис. 3, 1 показана зависимость  $T_{кр}$  от времени выдержки образцов  $t$  для обычных таблеток циркония и для первоначально достаточно сильно окисленных таблеток Zr (рис. 3, 2). В последнем случае величина минимальной критической температуры воспламенения  $T_{кр \min}$  такая же, как и у обычных таблеток, но это значение достигается при более длительном вакуумном отжиге.

Таким образом, в процессе отжига можно создать некоторые условия, при которых скорость последующей реакции окисления будет максимальной, а величина критической температуры воспламенения наименьшей, причем значение  $T_{кр \min}$  не зависит от начальной толщины окисной пленки. Существование этого минимума (или соответственно максимальной скорости окисления) можно объяснить достижением в приповерхностном слое зерна некоторой оптимальной концентрации растворенного кислорода.

В работе [10] при исследовании зависимости скорости окисления от процентного содержания растворенного кислорода получено, что с увеличением содержания кислорода скорость окисления вначале рез-

ко возрастает и при некоторой величине растворенного кислорода ( $\approx 2,5\%$  по весу) достигает своего максимума. При дальнейшем растворении скорость окисления падает. Автор трактует полученную зависимость увеличением дефектности окисной пленки для легированного кислородом циркония. При этом происходит уменьшение размеров кристалла окисла и, следовательно, возможно значительное увеличение количества кислорода, поступающего по границам или другим дефектам кристаллов. Факт уменьшения размеров кристаллов в окисных пленках может быть вызван неравномерностью распределения предварительно введенного в цирконий кислорода. Снижение скорости окисления образцов, содержащих большое количество кислорода, объясняется уменьшением подвижности кислорода (зависимостью скорости диффузии кислорода в металле от концентрации). В таком случае начальное изменение зависимости  $T_{кр}(t)$  можно объяснить уменьшением начальной окисной пленки и достижением некоторой оптимальной концентрации растворенного кислорода у поверхности, обеспечивающей максимальную скорость окисления. При дальнейшем отжиге вследствие диффузии кислорода в глубь зерна концентрация его у поверхности снижается, градиент концентрации падает и вызванные им возможные анизотропные напряжения в окисной пленке уменьшаются [11], что приводит к уменьшению ее дефектности и соответственно падению скорости диффузии кислорода через нее, увеличивая тем самым  $T_{кр}$ .

По этой причине, кривая  $T_{кр}(t)$ , полученная для образцов с начальным содержанием кислорода  $5,48\%$ , которое выше оптимального, соответствующего максимальной скорости окисления, имеет плавный вид, не достигая величины  $T_{кр\ min}$  (при любом по длительности вакуумном отжиге концентрация растворенного кислорода у поверхности всегда будет выше оптимальной, стремясь при больших временах, когда происходит полная гомогенизация находящегося первоначально в окисной пленке кислорода по зерну, к величине начальной весовой концентрации кислорода). Отметим, что зависимость  $T_{кр}$  от начальной весовой концентрации кислорода при длительном гомогенизирующем отжиге ( $\approx 7$  ч) качественно согласуется с данными [10] по зависимости скорости окисления от содержания растворенного кислорода.

Легирование циркония кислородом приводит к сильному ухудшению его коррозионной стойкости. Ранее было показано, что очистка поверхности также приводила к значительному снижению  $T_{кр}$ . Однако во время очистки поверхности от начальной окисной пленки путем растворения ее в металле при отжиге образцов в аргоне при  $T=500^\circ\text{C}$  процентное содержание растворенного кислорода в металле возрастало, что должно было также ухудшать его коррозионную стойкость. Для изучения раздельного влияния очистки поверхности и растворения кислорода на воспламеняемость циркония таблетки предварительно отжигались в вакууме, а затем воспламенялись в электропечи в атмосфере неподвижного кислорода. Таким образом, у этих образцов было повышенное содержание растворенного кислорода, а на поверхности зерен сохранялась начальная окисная пленка. Для этих образцов  $T_{кр}=225^\circ\text{C}$  ( $T_{кр}=275^\circ\text{C}$  для обычных образцов и  $T_{кр}=198^\circ\text{C}$  для таблеток с чистой поверхностью).

Интенсификация реакции под влиянием растворенного в цирконии кислорода наблюдается и при отсутствии на поверхности металла защитной окисной пленки. На рис. 4 приведена зависимость  $T(t)$  при  $T_0 < T_{кр}$  для образцов Zr, предварительно окисленных в течение 5 ч при  $T=265^\circ\text{C}$ , с очищенной от окисной пленки поверхностью. Видно, что в этом случае зависимость  $T(t)$  более крутая, чем на рис. 2, б (в обоих случаях  $T_0=194^\circ\text{C}$ ). Как следствие более быстрого протекания процесса окисления, возможно появление на температурной кривой плато или даже падение температуры при образовании на поверхности зерен защитной окисной пленки.

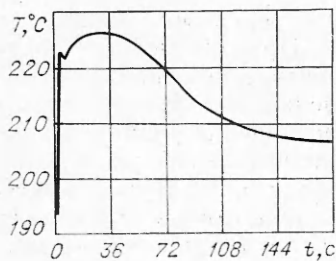


Рис. 4. Зависимость  $T(t)$  под пределом воспламенения для образцов Zr с очищенной от окисной пленки поверхностью и повышенным содержанием растворенного кислорода.

Таким образом, можно сделать вывод: если возможно растворение газа в металле, то оно, искажая кристаллическую решетку, приводит к повышению дефектности металла и, как следствие этого, к увеличению его реакционной способности. Скорость гетерогенной реакции возрастает как при наличии, так и при отсутствии на поверхности металла защитного слоя тугоплавкого продукта реакции. Можно ожидать, что полученные на Zr результаты будут иметь место не только для таких близких цирконию по свойствам металлов, как Ti или Hf, но и при воспламенении достаточно широкого класса других, способных образовывать растворы внедрения, металлов.

Отделение ИХФ  
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию  
4/V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева. ФГВ, 1976, 12, 1.
2. И. И. Карнилов, В. В. Глазова. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., «Наука», 1967.
3. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Земинов. Измерительная техника, 1971, 4.
4. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
5. Г. Л. Миллер. Цирконий. М., ИЛ, 1955.
6. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаева и др. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. М., Изд-во АН СССР, 1957.
7. F. E. Littman, F. M. Chusch, E. M. Kinderwal. J. Less — Com Met., 1961, 3, 5.
8. А. С. Бай, Д. И. Лайнер и др. Окисление титана и его сплавов. М., «Металлургия», 1970.
9. Б. Г. Парфенов, В. В. Герасимов, Г. И. Венедиктова. Коррозия циркония и его сплавов. М., Атомиздат, 1967.
10. И. И. Коробков. Изв. АН СССР, «Металлы», 1973, 3.
11. I. P. Remsler. Nucl. Mater., 1962, 7, 16.